

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-363771  
(P2002-363771A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	B 4 J 0 3 7 D 4 K 0 2 2
C 0 9 C 1/00 3/06		C 0 9 C 1/00 3/06	4 K 0 4 4 4 K 0 5 7
C 2 3 C 18/34		C 2 3 C 18/34	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-19606 (P2002-19606)  
(22) 出願日 平成14年 1 月29日 (2002. 1. 29)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-102948 (P2001-102948)  
(32) 優先日 平成13年 4 月 2 日 (2001. 4. 2)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003207  
トヨタ自動車株式会社  
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地  
(71) 出願人 000004008  
日本板硝子株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番28号  
(72) 発明者 桑野 一幸  
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内  
(74) 代理人 100075258  
弁理士 吉田 研二 (外 2 名)

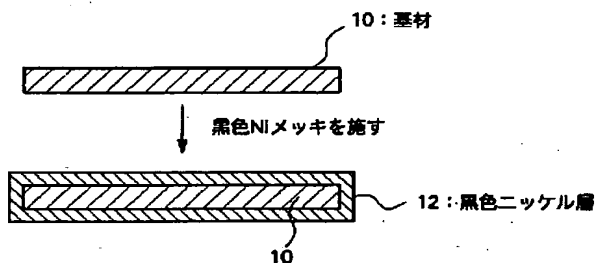
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色光輝材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 黒色塗色が良好でかつ光輝感の高い黒色光輝材を提供する。

【解決手段】 黒色光輝材 2 0 は、基材 1 0 の少なくとも一面に黒色ニッケル層 1 2 が形成されている。黒色ニッケル層 1 2 は、ニッケルメッキ浴に還元剤と基材 1 0 を入れ、基材 1 0 の表面にニッケルメッキを施し、次いで、ニッケルメッキ層表面を塩素系薬剤によりエッチングすることによって、ニッケルメッキ層を黒色化させる。これにより、基材 1 0 に黒色ニッケル層 1 2 が形成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材の少なくとも一面に黒色ニッケル層が形成されたことを特徴とする黒色光輝材。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の黒色光輝材において、更に、最外側層の少なくとも一面が金属酸化物層からなることを特徴とする黒色光輝材。

【請求項 3】 基材の少なくとも一面に無電解ニッケルメッキによりニッケルメッキ層を形成するニッケルメッキ層形成工程と、  
ニッケルメッキ層表面を塩素系薬剤によりエッチングし該表面を黒色化する黒色化工程と、  
を有することを特徴とする黒色光輝材の製造方法。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の黒色光輝材の製造方法において、  
更に、金属酸化物層を最外側層の少なくとも一面として形成する金属酸化物層形成工程を有することを特徴とする黒色光輝材の製造方法。

【請求項 5】 基材の少なくとも一面にニッケル合金を被覆した黒色外観を呈する黒色光輝材であって、前記黒色光輝材の可視光反射率が 5% から 25% であることを特徴とする黒色光輝材。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の黒色光輝材において、前記ニッケル合金の被膜厚みが 10 nm から 20 nm であることを特徴とする黒色光輝材。

【請求項 7】 請求項 5 または請求項 6 に記載の黒色光輝材において、  
前記ニッケル合金は、ニッケル-リン合金であることを特徴とする黒色光輝材。

【請求項 8】 請求項 5 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の黒色光輝材において、  
前記基材は、鱗片状粉体であることを特徴とする黒色光輝材。

【請求項 9】 請求項 8 に記載の黒色光輝材において、前記基材の平均厚みは、0.01  $\mu$ m から 7  $\mu$ m であり、  
前記基材の平均粒径は、5  $\mu$ m から 600  $\mu$ m であることを特徴とする黒色光輝材。

【請求項 10】 請求項 5 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の黒色光輝材において、  
前記ニッケル合金被膜の上に更に最外側層が設けられていることを特徴とする黒色光輝材。

【請求項 11】 基材表面を感受化し、更に基材表面にバジウムを析出させ活性化する前処理工程と、  
前処理を施した基材を無電解ニッケル合金メッキ液に浸漬して前記基材表面にニッケル合金を析出させる無電解メッキ工程と、  
を有することを特徴とする黒色光輝材の製造方法。

【請求項 12】 請求項 11 に記載の黒色光輝材の製造方法において、  
前記ニッケル合金のメッキ層の上に更に最外側層を形成

する最外側層形成工程を有することを特徴とする黒色光輝材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、黒色光輝材及びその製造方法に関し、特に無電解ニッケルメッキ方法または無電解ニッケル合金メッキ方法を用いた黒色光輝材及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、光輝材であるメタリック顔料として、鱗片状（フレーク状）のアルミニウム粉末、二酸化チタンまたは酸化鉄などの金属酸化物で被覆された雲母片粒子（マイカ顔料）またはグラファイト片粒子、 $\alpha$ -酸化鉄結晶粒子を主成分とする酸化鉄粒子などが知られている。これらのメタリック顔料は、外部からの入射光を当該顔料の表面に受け、その反射した光によってキラキラと輝き、メタリック感、パール感等の光輝性を有する。このようなメタリック顔料を含有する塗料であればこの塗料を塗装した塗装面が、また当該料を含有するインキであればその使用した描線または印刷面が、更に当該顔料を含有する樹脂組成物であればその樹脂成型物の表面が、各種の色調と相俟って変化に富んだ美粧性に優れた外観を呈する。従って、上述したメタリック顔料は、自動車、オートバイ、OA 機器、携帯電話、家庭用電化製品、各種印刷物、あるいは筆記用具類などそれぞれの用途に応じて広く利用されている。

【0003】 一方、黒色塗色については、カーボンブラックによる着色がメインである。この従来の黒色塗色に光輝感を与えるために、従来は、上述したようなアルミ顔料などの光輝顔料を混ぜて用いていた。

【0004】 しかし、上述した光輝顔料のアルミニウム粉末（アルミ顔料）はシルバー、マイカ顔料は乳白色といった顔料自身の色があり、これら自身の色は淡彩色である。従って、カーボンブラック顔料に上記アルミ顔料等を混入させた場合、光輝感は得られるものの、黒色が減退し、その黒色がグレー色に近づいてしまう。そのため、光輝感を優先させた場合、上記光輝顔料の添加量が増えるため、所望の黒色塗色を得ることは難しかった。

【0005】 そこで、最近では、光輝性を有する黒色又は暗色顔料が提案されている。例えば、特開平 7-316458 号公報の「暗色の外観色を有する効果顔料」には、図 7 に示すように、雲母や金属酸化物からなる薄片状基材 42 上にカーボンブラック層 44 を形成し、これだけでは光輝性がでないため、更にカーボンブラック層 44 上に二酸化チタンやチタンオキシ水和物等からなる金属酸化物および／または金属オキシ水和物のコーティング層 46 を形成し、更にコーティング層 46 は、不活性ガス雰囲気下でアルカリ土類金属等の還元性成分と接触させ 700~1000℃ で還元反応させ、コーティン

グ層46をより暗色にした顔料40が提案されている。

【0006】また、特開平10-330657号公報の「メタリック塗料および複数と膜形成法」には、図8に示すように、光輝感を消失しない程度にアルミニウムフレークの基材42の表面に、通常の塗料用樹脂とカーボンブラックとを均一に混合したものをコーティングして、カーボンブラックと樹脂との混合層54を形成した黒色被覆メタリック顔料50が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、図7に示す顔料40において、カーボンブラック層44は光輝性を有しないため、最外側層の金属酸化物等からなるコーティング層46が必須となる。従って、顔料40の厚みを薄くするには限界があり、このため、例えば自動車において、顔料40を入れた塗料によって塗装する場合、顔料が塗装面から突出しないように、ある程度の厚みを必要としていた。従って、顔料40を用いる場合、塗装仕様が制限される可能性があった。更に、暗色を濃くするためには、高温において、コーティング層46を還元反応させる必要があり、かかる場合、製造工程が煩雑になるとともに、高温処理を前提とするため、基材42の材質が限定されるという問題があった。

【0008】また、図8に示すメタリック顔料50は、樹脂によって希釈されたカーボンブラック含有混合層54によって、基材42が被覆されている。従って、メタリック顔料50は、光輝感を残せば残すほど、基材42であるアルミニウムフレークのシルバー色を下地色が強くなるため、従来のように黒色さが減退して、グレー色に近づく。このため、メタリック顔料50では、光輝感

は得られるものの、所望の黒色塗色を得るのは難しかった。

【0009】一方、上述したメタリック顔料に比べ、更に強い光輝性に優れたものとしてニッケルで被覆されたガラスフレークが、特開平5-1248号公報の「メタリック塗料とその塗装法」に記載されている。このニッケルコートガラスフレークは、その長手方向寸法が5~40 $\mu\text{m}$ 、その厚みは長手方向の1/5~1/20の範囲が好ましく、SiO<sub>2</sub>を主成分とし、ZnOやB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびその他の成分を若干量含むことのあり、ガラス表面を被覆する材料としては、純メッキであることが好ましく、その被覆厚みは0.01 $\mu\text{m}$ ~0.3 $\mu\text{m}$ 、特に0.05 $\mu\text{m}$ ~0.2 $\mu\text{m}$ が好ましいと記載されている。

【0010】しかしながら、上記メタリック顔料のニッケルコートガラスフレークは、その外観色が光沢性白灰色~光沢性グレー色調であって、漆黒調の外観が求められる用途には不十分であるため、光沢性を呈しながら黒色調である顔料としては、昨今の要求に対して今一步の感があった。

【0011】そこで、本発明は上記課題に鑑みてなされ

たものであり、その目的は、黒色、特に漆黒調塗色のメタリック感やパール感を改良するとともに、顔料の厚みを薄くし、更に製造工程を簡略化する黒色光輝材及びその製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の黒色光輝材及びその製造方法は、以下の特徴を有する。

【0013】(1) 基材の少なくとも一面に黒色ニッケル層が形成された黒色光輝材である。

【0014】上記黒色ニッケル層は、従来の黒色塗色のためのカーボンブラック層に比べ剛性を有するため、上記黒色光輝材を塗料に分散させる際の攪拌においても耐久性を有する。従って、上記黒色ニッケル層は、従来のカーボンブラック層に比べ、薄膜にすることができる。更に、上記黒色ニッケルは、それ自体光輝性を有するため、従来のように、カーボンブラック層上に光輝性の層を形成する必要が強い。その結果、黒色光輝材の厚みを薄くすることができる。これにより、上記黒色光輝材を含有させた塗料の塗装膜厚は従来に比べ薄くすることができ、塗装仕様を広範囲に設定することができ、汎用性に富む。

【0015】(2) 上記(1)に記載の黒色光輝材において、更に、最外側層の少なくとも一面が金属酸化物層からなる黒色光輝材である。

【0016】最外側層に金属酸化物層を有することにより、干渉色の強い黒色光輝材を得ることができる。

【0017】(3) 基材の少なくとも一面に無電解ニッケルメッキによりニッケルメッキ層を形成するニッケルメッキ層形成工程と、ニッケルメッキ層表面を塩素系薬剤によりエッチングし該表面を黒色化する黒色化工程と、を有する黒色光輝材の製造方法である。

【0018】無電解ニッケルメッキは、電解ニッケルメッキに比べ、ニッケルメッキ層の膜厚を均一にすることができ、また膜を緻密にできる。このように緻密な膜であるニッケルメッキ層の表面を黒色化することによって、その膜厚が薄くても所望の黒色塗色を呈する黒色光輝材を得ることができる。その結果、上記黒色光輝材を用いた塗料の塗装仕様は、広範囲となり汎用性に富む。

【0019】(4) 上記(3)に記載の黒色光輝材の製造方法において、更に、金属酸化物層を最外側層の少なくとも一面として形成する金属酸化物層形成工程を有する黒色光輝材の製造方法である。

【0020】最外側層に金属酸化物層を有することにより、干渉色の強い黒色光輝材を得ることができる。

【0021】(5) 基材の少なくとも一面にニッケル合金を被覆した黒色外観を呈する黒色光輝材であって、前記黒色光輝材の可視光反射率が5%から25%である。

【0022】黒色光輝材の可視光(例えば550nm)における反射率が上記範囲内であれば、金属光沢が過

ざることなく、所望の光輝感を有する漆黒調の黒色光輝材を得ることができる。

【0023】(6) 上記(5)に記載の黒色光輝材において、前記ニッケル合金の被膜厚みが10nmから20nmである。

【0024】上述のニッケル合金の被膜厚みであれば、金属光沢が出過ぎることなく、所望の光輝感を有する漆黒調の黒色光輝材を得ることができる。

【0025】(7) 上記(5)または(6)に記載の黒色光輝材において、前記ニッケル合金は、ニッケル-リン合金である。

【0026】ニッケル-リン合金メッキ膜は、リン含有量が増すにつれて光沢が良好になるとともに黒色性が強くなり、より漆黒調の黒色光輝材を得ることができる。

【0027】(8) 上記(5)から(7)のいずれか1つに記載の黒色光輝材において、前記基材は、鱗片状粉体である。

【0028】鱗片状(フレーク状)の基材は、塊状の基材に比べ光を反射する平面があるため光輝感がより一層発現し易くなる。

【0029】(9) 上記(8)に記載の黒色光輝材において、前記基材の平均厚みは、0.01μmから7μmであり、前記基材の平均粒径は、5μmから600μmである。

【0030】上記平均厚みの範囲内であれば、塗膜表面からの光輝材の突き出しを抑制することができ、塗膜表面を平滑化することができる。更に、上記平均粒径の範囲内であれば、所望の光輝性を有しながら、塗膜表面からの突き出しを抑制することができ、塗膜表面を平滑化することができる。

【0031】(10) 上記(5)から(9)のいずれか1つに記載の黒色光輝材において、前記ニッケル合金被膜の上に更に最外側層が設けられている。

【0032】例えば、上記最外側層が金属酸化物層からなる場合には、黒色光輝材において干渉色を発現させることができる。また、上記最外側層が他の組成物からなる場合には、この最外側層は黒色光輝材の耐久性等の特性を向上させる表面処理層として機能する。

【0033】(11) 基材表面を感受化し、更に基材表面にパラジウムを析出させ活性化する前処理工程と、前処理を施した基材を無電解ニッケル合金メッキ液に浸漬して前記基材表面にニッケル合金を析出させる無電解メッキ工程と、を有する黒色光輝材の製造方法である。

【0034】無電解ニッケル合金メッキは、電解ニッケル合金メッキに比べ、ニッケル合金メッキ層の膜厚を均一にすることができ、膜を緻密にすることができる。これにより、メッキ膜厚が薄くても、光輝性を有しつつ黒色の光輝材を得ることができる。

【0035】(12) 上記(11)に記載の黒色光輝材の製造方法において、前記ニッケル合金のメッキ層の上

に更に最外側層を形成する最外側層形成工程を有する黒色光輝材の製造方法である。

【0036】例えば、上記最外側層が金属酸化物層からなる場合には、黒色光輝材において干渉色を発現させることができる。また、上記最外側層が他の組成物からなる場合には、この最外側層を黒色光輝材の耐久性等の特性を向上させる表面処理層として機能させることができる。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態を説明する。

【0038】実施の形態1. 本実施の形態の黒色光輝材の製造方法は、基材の少なくとも一面に黒色ニッケル層が形成されている。図1には、本実施の形態の製造方法の一例が示されており、基材10の全面に黒色ニッケル層12が形成されている。

【0039】[基材] 上記基材10は、例えばシリカ粉末、雲母、マイカ、酸化チタン片、アルミニウム片、水ガラス(すなわち、ケイ酸ナトリウム)、ガラス基材、その他の透明樹脂基材等からなるが、黒色光輝材の漆黒感を発現させるためには、透明性の高い鱗片状ガラス基材が最も好ましい。なお、マイカなどの基材の場合には、多層構造となっているため、光散乱があり白濁感を呈する場合があるので、黒色の色調に応じて、基材を選定することが好ましい。また、上述したガラス基材の化学組成は、透明であればどのようなものでもよいが、通常は二酸化ケイ素を主成分とし、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化ナトリウムなどの金属酸化物から構成される。また、上記ガラス基材のガラスの種類としては、例えば現在多用されているEガラス、Cガラスのほかに、耐アルカリガラス、高強度ガラス、石英ガラス、Aガラスなどが挙げられる。

【0040】[基材の形状] 基材の形状は、例えば塊状物を粉砕して製造される破砕粒子、またはフレートと称される鱗片状粒子など、いずれでも用いることができ、特に限定されるものではない。なお、メタリック顔料として用いる用途に応じて、その形状及び大きさを選択することが好ましい。基材10の平均厚みは、0.01μm~7μm、より好ましくは0.01μm~2μmである。基材10の平均厚みが0.01μm未満の場合、光輝材の強度が弱いために、サーキュレーションにより光輝材の形状が維持できない。一方、基材10の平均厚みが7μmを超えると、光輝材自体の厚みが厚くなりすぎて、例えば自動車のボディへの塗装面と非平行に存在する光輝材が塗装面より突出し、所望の仕上がり外観を確保することができない。また、基材10の平均粒径は、5μm~600μm、より好ましくは10μm~100μm、更に好ましくは10~20μm程度である。基材10の平均粒径が5μm未満の場合、光輝感が弱くなり、一方基材10の平均粒径が600μmを超え

ると、上述同様塗膜の平滑性が損なわれる。

【0041】黒色ニッケル層12は、図2に示すように形成される。まず、ニッケルメッキ浴に還元剤と基材10を入れる(S100)。還元剤を浴中に入れることによって、浴中にニッケルが析出し、基材10がニッケルメッキされる。このとき、浴温は、常温(25℃)から90℃程度が好ましい。なお、温度が高いほど析出速度は早くなるが、最大でも20μm/時間程度である。次に、ニッケルメッキ層表面を塩素系薬剤によりエッチングして黒色化させる(S102)。これにより、図3に示すように、基材10の表面に黒色ニッケル層12が形成された黒色光輝材20が得られる。

【0042】上述の無電解ニッケルメッキ方法は、電解ニッケルメッキ方法に比べ、膜厚が均一に成るとともに、膜が緻密になる。更に、常温から90℃程度の低温でニッケルメッキを行うことができるため、基材10の素材が従来のように限定されない。

【0043】上記還元剤としては、還元反応に用いられるものであればいずれの剤を用いてもよい。また、塩素系薬剤としては、塩素原子を含むガス、液体、固体のい

【0044】黒色ニッケル層12の厚みは、基材10が所望の黒色を呈する程度の厚みであればよく、例えば、極薄の黒色光輝材20を得るためには、0.01~0.5μmであることが好適である。

【0045】実施の形態2。本実施の形態の黒色光輝材の製造方法は、基材の少なくとも一面に黒色ニッケル層が形成され、更に最外側層の少なくとも一面は金属酸化物層からなる。なお、実施の形態1と同様の構成要素には、同一の符号を付しその説明を省略する。

【0046】上述の実施の形態1の黒色光輝材20は、図1に示すように基材10の全面に黒色ニッケル層12が形成されて成るが、本実施の形態の黒色光輝材30は、図4、5に示すように、更に上述の黒色ニッケル層12の少なくとも一面、例えば黒色ニッケル層12の全面に、金属酸化物層14が形成されている。

【0047】上記金属酸化物層14によって、黒色光輝材30は干渉色を呈することとなる。この金属酸化物層14は、基材10や黒色ニッケル層12より屈折率が高い、例えば1.5以上であることが好適である。このような金属酸化物としては、例えば酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等を1種又は組み合わせて用いることができるが、好ましくは酸化チタンである。また、金属酸化物層14の厚みは、光輝感を出すためには、できるだけ薄い方が好ましく、例えば0.01~0.05μmが好ましい。また干渉色を出したいのであれば、所望の干渉色に応じた膜厚にすることが好まし。例えば、金属酸化物として酸化チタンを用いた場合、干渉色として、シルバー色を出したい場合には0.04~0.06μm、黄色を出したい場合には0.

06~0.08μm、赤色を出したい場合には0.08~0.1μm、青色を出したい場合には0.1~0.13μm、緑色を出したい場合には0.13~0.16μmの膜厚を有する金属酸化物層14を形成すればよい。

【0048】また、金属酸化物層14の形成方法としては、上述の厚みに形成できる方法であれば、既存のコーティング方法のいずれを用いてもよいが、スパッタリング、湿式コーティング、化学蒸着等の方法が好適である。

【0049】実施の形態3。次に、他の実施の形態の黒色光輝材について以下に述べる。なお、実施の形態1と同様の構成要素(例えば、基材と基材の形状について)には、同一の符号を付しその説明を省略する。

【0050】[ニッケル合金組成] 基材を被覆するニッケル合金は、例えばニッケルーリン合金が好ましく、ニッケルーリン合金の場合、その構成重量比:P/Niは0.1~0.2である高耐蝕性ニッケル合金がより好ましい。一般に、ニッケルーリン合金メッキ膜は、リン含有量が増すにつれて光輝性が高くなり、黒色性が強くなる。従って、漆黒調の外観を得るためには、リンとニッケルとの重量比が0.1以上であることが好ましい。また、リンとニッケルの重量比が0.2より大きくなると、メッキ膜が硬くなり、基材から剥離しやすくなる。なお、ニッケル合金の被膜は、基材の少なくとも一面に形成されていけばよいが、基材の全面に形成されていることが好ましい。

【0051】[ニッケル合金の膜厚とその反射率] 可視光に対する反射は黒色であるため、どの波長でもあまり変わらないが、一般的な値として550nmの反射率で表した場合、その反射率が5~25%であることが望ましい。反射率が5%未満であると透過率が高くなり黒色外観を示さない。一方、反射率が25%を超えると、黒色は呈するものの金属光沢が強くなり漆黒感が低下する。この反射率を実現する、例えばニッケルーリン合金の厚みは、10nm~20nmとすることが好ましい。膜厚が10nm未満と薄い場合には、光の透過率が高くなり黒色外観を示さず、一方、膜厚が20nmを超えると、黒色を呈するものの金属光沢が強くなり、漆黒感が低下する。

【0052】実施の形態4。次に、上記実施の形態3の黒色光輝材の製造方法について述べる。

【0053】[メッキ方法] ニッケル合金を基材に被覆する方法として、本実施の形態では、無電解メッキ法を用いることができる。図6を用いて、基材としてガラス粉体を用い、このガラス粉体にニッケルーリン合金メッキ層を形成する工程を以下に説明する。

【0054】<前処理工程> 基材であるガラス粉体の表面を塩化第一スズの水溶液に浸漬し、表面を感受化処理する(S200)。次いで、感受化処理を施したガラス粉体を回収し、表面に残留した過剰の塩化第一スズを水

洗により取り除く。次に、感受化処理を行ったガラス粉体を二塩化パラジウム水溶液に浸漬することにより、ガラス粉体表面にパラジウムを析出させる活性化処理を行う（S202）。なお、上述の塩化第一スズにより表面を処理するのは、次工程の処理におけるパラジウムの析出を容易に起こさせるための感受化のためである。

【0055】＜無電解メッキ工程＞前処理を施したガラス粉体を無電解ニッケル－リンメッキ液に浸漬することにより、ガラス粉体表面にニッケル－リン合金を析出させる（S204）。析出膜厚は0.01 $\mu$ m～0.04 $\mu$ mとすることによって、黒色メタリック外観被覆を形成することができる。無電解メッキ液のニッケルイオン供給源としては、例えば硫酸ニッケル、塩化ニッケル、酢酸ニッケル等のニッケル塩が挙げられる。無電解メッキ液中のニッケルイオンのキレート剤としては、例えばモノカルボン酸、多価カルボン酸などのカルボン酸類が挙げられ、これらから選ばれる1種または2種以上を使用することができる。これらのキレート剤は、共存する還元剤の種類およびメッキ液のpHにおいて最も安定なものを選定するのが望ましい。具体的なキレート剤としては、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、酢酸、プロピオン酸等の酸並びにこれらのアルカリ金属塩及びアンモニウム塩が挙げられる。メッキ液に用いられる還元剤には、例えば次亜リン酸ナトリウム等の次亜リン酸塩が挙げられる。更に、メッキ液には、必要に応じて公知の金属安定剤を添加することができる。この金属安定剤は、例えば鉛イオン、亜鉛イオン、カドミウムイオン、ビスマスイオン、アンチモンイオン等が挙げられ、好ましくは鉛イオン、亜鉛イオンである。また、金属安定剤は、硝酸塩、アンモニウム塩等の塩として添加することができる。

【0056】更に上述の黒色ニッケル－リン合金層の少なくとも一面、例えば黒色ニッケル－リン合金層の全面に、最外側層を形成してもよい。例えば、上記最外側層が金属酸化物層からなる場合には、黒色光輝材において干渉色を発現させることができる。また、上記最外側層が他の組成物からなる場合には、この最外側層を黒色光輝材の耐久性等の特性を向上させる表面処理層として機能させることができる。

【0057】以上、本実施の形態の黒色光輝材の用途として、上述の自動車のボディ用塗料に限るものではなく、光輝材として用いられる用途であればいかなる用途でもよく、例えば化粧品、装飾品用の塗料、インク等に用いることができる。

【0058】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0059】（a）黒色光輝材の製造例：ニッケルメッキ浴に、雲母片と還元剤とを入れ、常温（25℃）でメッキを行った。そして、雲母片に所望の厚みのニッケルメッキが施されたところで、無電解ニッケルメッキ工程を終了させ、そののち、塩素系薬剤を用いて、ニッケルメッキ層の表面をエッチングし、該表面が所望の黒色に成ったところで、黒色化処理を終了させた。次いで、酸化チタン（屈折率2.6）を化学蒸着により、以下に示す表1の厚みで金属酸化物層を光輝材の最外側層全体に形成し、黒色光輝材を得た。

【0060】なお、比較例には、黒色ニッケル層を形成することなく、雲母片に酸化チタンの金属酸化物層を形成した光輝材を用いた。

【0061】（b）黒色光輝材入り塗料の製造及び塗装：アクリルメラミン塗料に、上記製造方法により得られた黒色光輝材および比較例用光輝材をそれぞれ5重量%、およびカーボンブラックを1重量%を添加して混合しそれぞれベース塗料とした。次に、中塗り塗装された鋼板上に、上記ベース塗料を約15 $\mu$ mで塗装したのち焼き付けせず、次いでアクリルメラミン系のクリア塗料を約30 $\mu$ mの厚みで塗装し、約140℃で30分間焼き付けた。

【0062】（c）評価方法及び項目：上記（b）において得られた塗装鋼板について、目視によって光輝感、黒色塗色、干渉色による意匠の度合いを判定した。なお、上記項目について、総合的に良好なものには「○」、総合的にややよいものには「△」、一方総合的に不良のものには「×」とし、その結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

	黒色ニッケル 層の有無	酸化チタンの コーティング厚み ( $\mu\text{m}$ )	目視評価	
実施例 1	あり	0.03	光輝感、深み感を併せ持つ 意匠の黒塗装が得られた。	○
実施例 2	あり	0.2	光輝感、深み感に加え、赤 色の干渉色を持つ意匠の黒 塗装が得られた。	○
実施例 3	あり	なし	光輝感、深み感を併せ持つ 意匠の黒塗装が得られた。 但し、酸化チタンのコーテ ィングのある実施例1に比 べ若干光輝感がある。	○ ～ △
比較例 1	なし	0.2	通常のマイカ顔料であるた め、シェードで塗色が濁っ てしまう。	×
比較例 2	なし	なし	雲母片だけでは、塗装樹脂 中において光輝感が得られ ないため、通常の黒塗装と 何ら変わらない意匠しか得 られない。	×

【0064】また、ニッケル合金層が形成された他の黒色光輝材の具体例について以下に説明する。

【0065】（実施例4）鱗片状ガラス粉体（以下「ガラスフレーク」と称する（日本板硝子（株）製）、マイクロガラス ファインフレーク（RCFFX-1040(9507)（登録商標） Cガラス組成、平均厚み1.3 $\mu\text{m}$ 、平均粒径38 $\mu\text{m}$ ）1.2kgをイオン交換水4リットルに加え、攪拌機で攪拌して、スラリー液とした。このスラリー液に塩化スズ（II）0.5重量%水溶液を常温にして0.3リットル加えた後、5分間攪拌した。ガラスフレークを減圧濾過で回収し、イオン交換水で水洗した。このガラスフレークを純粋4リットルに懸濁し、スラリー液とする。このスラリー液に塩化パラジウム（II）  
【無電解メッキ液組成】

2重量%水溶液を常温にて、0.01リットル加えて、5分間攪拌した。ガラスフレークを減圧濾過で回収し、純水で洗浄した。

【0066】下記組成のメッキ液20リットルを攪拌しながら、70℃に加温した。このメッキ液に前処理したガラスフレーク1.2kgを懸濁し、20分間攪拌した。生成物を減圧濾過することにより採取し、純水にて洗浄し、150℃にて真空乾燥した。目開き100 $\mu\text{m}$ のステンレス製金網によりふるい分けした。得られた顔料は深い黒色を呈しながら、かつ柔らかな金属光沢を有するものであった。

【0067】

【表2】

組 成	含 有 量
次亜リン酸ナトリウム	25g/リットル
クエン酸水素ナトリウム	15g/リットル
酢酸アンモニウム	10g/リットル
硫酸アンモニウム	5g/リットル
硫酸ニッケル	25g/リットル
硝酸鉛	30mg/リットル

【0068】上記の手段により得られたメタリック顔料を、アクリル樹脂（日本ペイント社性：アクリルオートクリアスーパー（登録商標））に混ぜ、その混合液を9ミル（228.6 $\mu\text{m}$ ）のアプリーケーターを用いて厚さ

1.1mmのガラス板上に塗布して塗膜を形成した。この混合液は、アクリル樹脂45g（固形分重量）に着色顔料5gをペイントシェーカーにて十分に攪拌混合したものである。このメタリック顔料を塗布したガラス板を

株式会社日立製作所製：U-3210型自記分光光度計において積分球を用いて反射率を測定した結果、550 nmにおける反射率は18%であった。更に、メタリック顔料を樹脂中に包埋したものを破断して得られたメタリック顔料の破断面を走査電子顕微鏡にて観察し、顔料のメッキ厚を測定したところ、10 nmであった。

【0069】また、アクリルメラミン塗料に上記方法によって得られたメタリック顔料を5重量%添加して混合しベース塗料とした。次に、中塗り塗装された鋼板上に上記ベース塗料を約15 μmで塗布した後焼き付けせず、次いでアクリルメラミン系のクリア塗料を約30 μmの厚みで塗装し、約140℃で30分間焼き付けた。

【0070】得られた塗装鋼板を目視にて観察したところ、深い黒色を呈しながら、かつ柔らかい光輝感を併せ持つ黒色塗装であった。

【0071】（実施例5）実施例4と同様にして、前処理したガラスフレークを上記表2の組成のメッキ液に浸漬し、25分間攪拌する以外は、実施例4と同様にして、メッキ被膜を形成した。得られたメタリック顔料は、深い黒色を呈しながら、かつ柔らかい金属光沢を有するものであった。また、実施例4と同様の方法でガラス板上に得られたメタリック顔料を塗布して塗膜を形成し、550 nmにおける反射率を測定したところ25%であった。更に、このメタリック顔料を樹脂中に包埋したものを破断して得られた顔料の破断面を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、顔料のメッキ厚は20 nmであった。

【0072】アクリルメラミン塗料に、上記の方法によって得られたメタリック顔料を5重量%添加して混合しベース塗料とした。次に、中塗り塗装された鋼板上に上記ベース塗料を約15 μmで塗装した後焼き付けせず、次いでアクリルメラミン系のクリア塗料を約30 μmの厚みで塗装し、約140℃で30分間焼き付けた。

【0073】得られた塗装鋼板を目視にて観察したところ、深い黒色を呈しながら、かつ柔らかい光輝感を併せ持つ黒色塗装であった。

【0074】（比較例3）実施例4と同様にして、前処理したガラスフレークを上記表2の組成のメッキ液に浸漬し、30分間攪拌する以外は、実施例5と同様にして、メッキ被膜を形成した。得られたメタリック顔料は、黒色を呈するものの金属光沢が強い外観を有するものであった。また、実施例4と装用の方法でガラス板上に得られたメタリック顔料を塗布して塗膜を形成し、5

50 nmにおける反射率を測定したところ32%であった。更に、このメタリック顔料を樹脂中に包埋したものを破断して得られた顔料の破断面を走査型電子顕微鏡で観察し、顔料のメッキ厚を計測したところ、22 nmであった。

【0075】アクリルメラミン塗料に、上記の方法によって得られたメタリック顔料を5重量%添加して混合しベース塗料とした。次に、中塗り塗装された鋼板上に上記ベース塗料を約15 μmで塗装した後焼き付けせず、次いでアクリルメラミン系のクリア塗料を約30 μmの厚みで塗装し、約140℃で30分間焼き付けた。

【0076】得られた塗装鋼板を目視にて観察したところ、黒色を呈するものの金属光沢が強く、白く光って見える黒色塗装であった。

【0077】以上より、本発明の黒色光輝材を用いることにより、光輝性が高く、黒色塗色がよく、必要に応じて干渉色のある極めて意匠性の高い塗装鋼板を得ることができることは判明した。

【0078】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、光輝性が高く、黒色塗色も良好で、より薄い黒色光輝材を得ることができる。更に、従来に比べ、積層数を減らすことができ、製造工程が簡略化され、製造コストを削減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1に示す黒色光輝材の製造方法の工程を説明する図である。

【図2】 本発明の実施の形態の黒色ニッケルメッキの工程を説明する図である。

【図3】 本発明の実施の形態1に示す黒色光輝材の構成の一例を示す断面図である。

【図4】 本発明の実施の形態2に示す黒色光輝材の製造方法の工程を説明する図である。

【図5】 本発明の実施の形態2に示す黒色光輝材の構成の一例を示す断面図である。

【図6】 本発明の実施の形態4に示す他の黒色光輝材の製造方法の工程を説明する図である。

【図7】 従来の暗色顔料の構造を示す断面図である。

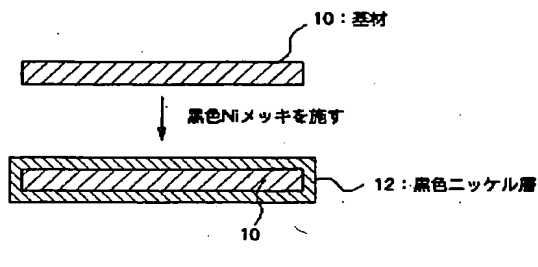
【図8】 従来の黒色被覆されたメタリック顔料の構造を示す断面図である。

【符号の説明】

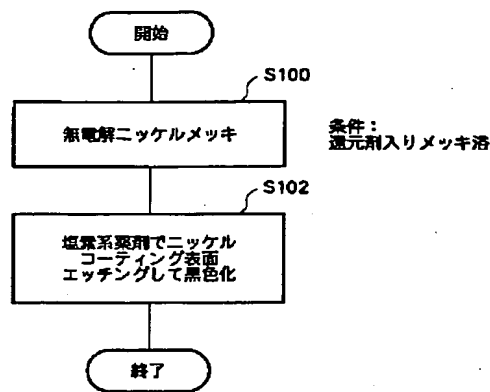
10 基材、12 黒色ニッケル層、14 金属酸化物層、20、30 黒色光輝材。



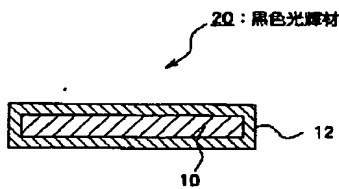
【図1】



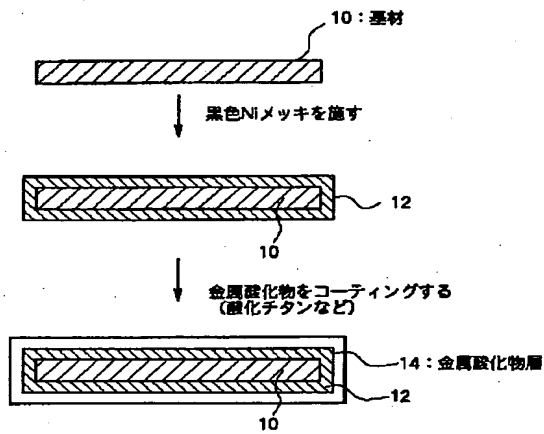
【図2】



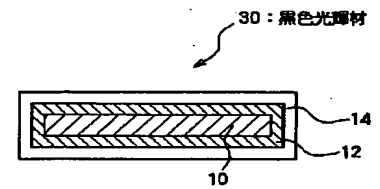
【図3】



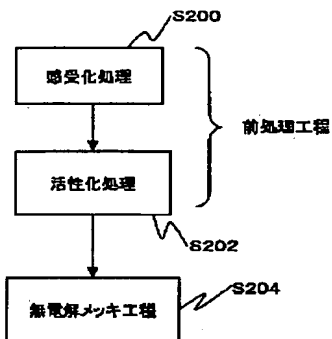
【図4】



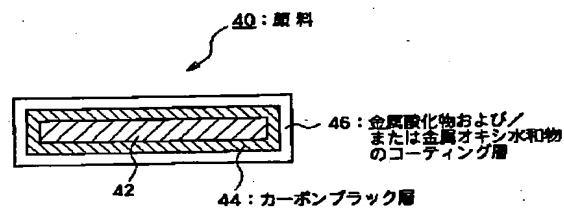
【図5】



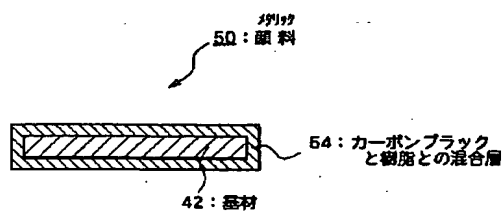
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 2 3 F 1/00

C 2 3 F 1/00

A

(72)発明者 柳ヶ瀬 繁

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

日本板硝子株式会社内

Fターム(参考) 4J037 AA06 AA18 AA22 AA26 CA03

CA09 DD10 EE03 EE04 EE18

FF05

(72)発明者 猪野 寿一

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

日本板硝子株式会社内

4K022 AA02 AA03 AA31 AA35 AA41

BA14 BA16 BA32 CA06 CA28

DA01 DB29 EA04

4K044 AA06 AA12 AA16 AB01 BA06

BA12 BB02 BB16 BC09 CA04

CA15

4K057 WA09 WB03 WE30